

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-244068

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

B29C 45/14
B29C 45/16
// B29K 21:00
B29K101:12
B29K105:24

(21)Application number : 07-055582

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.03.1995

(72)Inventor : TAKAHASHI HIDEKI

(54) MANUFACTURE OF COMBINED INJECTION MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for manufacturing a combined injection molding which can manufacture a molding having a complicated shape or a relatively large size by rigidly adhering a crosslinked rubber material to thermoplastic polymer without an adhesive and without a primer treating step.

CONSTITUTION: A method for manufacturing a combined injection molding comprises the steps of inserting a crosslinked rubber molding into a mold, and then injection molding a thermoplastic polymer in the mold, wherein as the polymer a polymer having a polar group such as a carboxy group or a hydroxyl group is used.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-244068

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/14		9543-4F	B 2 9 C 45/14	
45/16		9543-4F	45/16	
// B 2 9 K 21:00				
101:12				
105:24				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-55582

(22)出願日 平成7年(1995)3月15日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 高橋 英樹

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 複合射出成形体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 接着剤やプライマー処理工程なしに、架橋ゴム材料と熱可塑性重合体とを強固に接着させて、複雑な形状や、比較的大きな成形体も製造することができる複合射出成形体の製造方法を提供する。

【構成】 架橋ゴム成形体を金型に挿入し、次いで、これに熱可塑性重合体を射出成形して複合射出成形体を製造する方法において、該熱可塑性重合体としてカルボキシル基や水酸基などの極性基を有する重合体を使用することを特徴とする複合射出成形体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ゴム成形体を金型に装着し、次いでこれに熱可塑性重合体を射出成形して複合射出成形体を製造する方法において、該熱可塑性重合体として極性基を有する重合体を使用することを特徴とする複合射出成形体の製造方法。

【請求項2】 極性基が、水酸基、カルボキシル基および無水カルボン酸基よりなる群から選ばれた極性基である、請求項1に記載の複合射出成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、架橋ゴム材料と極性基を有する熱可塑性重合体材料との複合射出成形体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の架橋ゴム製品の製造方法としては、単純な形状のものでは、押出架橋法が用いられていたが、かかる押出架橋法だけでは、複雑な形状の成形体を製造することはできない。そのため、先ず単純な形状の部分を押出架橋法によって成形し、次いで複雑な形状の部分に未架橋ゴムを射出成形すると同時に架橋を行う方法や、未架橋ゴムに代えて熱可塑性樹脂を射出成形する方法（特開平6-47816号公報）が知られている。

【0003】 しかし、射出成形による方法では、射出する未架橋ゴム或いは熱可塑性樹脂と架橋ゴムとの接着性が不十分であり、接着性向上のために架橋ゴム接合面をサンドペーパーでブラスト処理してから、接着剤と熱可塑性樹脂粉末を付着させ、さらに射出成形することを提案しているが、ブラスト処理などの煩雑な工程を必要とするために能率的な方法ではない。さらに、架橋ゴムとの接触面をプライマー処理することも提唱されている。しかし、この方法によっても、作業工程の簡略化が十分とは言えず、製品コスト面での問題が改善されるには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は架橋ゴム材料と射出成形用材料である熱可塑性重合体との接着力が強固であり、かつ複雑な形状を有する比較的大型の形状の複合射出成形体をも製造できる射出成形方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、架橋ゴム成形体を金型に装着し、次いでこれに熱可塑性重合体を射出成形して複合射出成形体を製造する方法において、熱可塑性重合体として極性基を有する重合体を使用することを特徴とする複合射出成形体の製造方法を提供するものである。

【0006】 【発明の具体的説明】

【1】 原材料

(1) 架橋ゴム成形体

① ゴム

架橋ゴム成形体に用いられる原料のゴムとしては、具体的には、天然ゴム（NR）、天然ゴムの誘導体、合成ゴムなどを挙げるができる。上記合成ゴムとしては、ブタジエンゴム（BR）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（アクリロニトリル・ブタジエンゴム、NBR）、イソpreneゴム（IR）、クロロpreneゴム（CR）などのジエン系ゴム；ブチルゴム

（イソprene・イソprene共重合体、IIR）、エチレン・プロピレンゴム（EPM）、エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム（EPDM）、エチレン・ブテンゴム（EBM）、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CPE）などのオレフィン系ゴムなどを挙げるができる。

【0007】 これら使用されるゴムは、単独の成分で用いても、複数の成分の併用であっても良い。又、これらゴムには、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂を必要に応じて配合することができる。また、必要に応じてタルクや炭酸カルシウムなどのフィラー、パラフィンオイル、液状ポリブテンなどの可塑剤、加硫促進剤、過酸化合物、架橋助剤、素練り促進剤、スコーチ防止剤、発泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、滑剤、潤滑剤、防曇剤、ブロッキング防止剤、分散剤、着色剤、防菌剤、蛍光増白剤などの各種添加剤などを配合することもできる。

【0008】 ② 架橋ゴム成形体

上記ゴムに架橋剤を0.1～5重量%配合し、これを加熱、成形することにより架橋ゴム成形体から得られる。上記ゴムを架橋させる架橋剤としては、例えば硫黄、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゾヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの芳香族系または脂肪族系の過酸化合物などが単独でまたは併用して配合される。

【0009】 架橋ゴム成形体は、上記ゴム材料に硫黄または過酸化合物などを配合して、押出成形、射出成形、真空成形などの各種成形法を用いて目的とする各種形状に成形加工した後、加熱処理をすることにより、前記ゴム材料中に含有する硫黄または過酸化合物などによって架橋して、硬化させたゴム材料成形体を挙げるができる。これら架橋ゴム成形体の中でも、押出成形により得られた押出成形体を使用することが特に好ましい。

【0010】 (2) 極性基を有する熱可塑性重合体

①熱可塑性重合体

本発明において射出成形用に使われる極性基を有する熱可塑性重合体の原料の熱可塑性重合体としては、射出成形可能な流動性を有する必要上、JIS-K7210準拠のメルトフローレート（230℃、2.16kg荷重）が0.01~300g/10分のものが適当である。また、架橋ゴムと同等の柔軟性やゴム弾性が必要とされる場合には、JIS-K6301によるJIS-A硬度が、一般に98以下、中でも95以下、特に90~200のものが好ましい。

【0011】熱可塑性重合体としては、具体的には、オレフィン系熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体）やオレフィン系熱可塑性エラストマー（例えばエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、ポリブタジエン・プロピレン・ブテン共重合体など）のオレフィン系熱可塑性重合体、スチレン系熱可塑性エラストマー（TPS）、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー、軟質塩化ビニル重合体などを挙げることができる。

【0012】これらの熱可塑性重合体は、単独成分ばかりでなく、複数成分の併用であっても良い。これらの中でも、オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）を使用することが好ましく、さらにバリ取り工程を省略できる観点からオレフィン系熱可塑性樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーを併用することが好ましい。なお、ここで樹脂とはX線回折法による結晶化度が30~70%のものを言い、エラストマーとは非晶性或いは結晶化度が30%未満の低結晶性のものを言う。

【0013】②極性基

熱可塑性重合体に導入される極性基の種類としては、例えば水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、無水カルボン酸基、チオール基、シラノール基などが挙げられる。これらの中でも、水酸基、カルボキシル基、無水カルボン酸基が架橋ゴム成形体との接着性の観点から好ましい。

【0014】③極性基の導入方法（熱可塑性重合体の変性）

熱可塑性重合体に極性基を導入する方法としては、

(i) 既に極性基が導入されている共重合体（上記熱可塑性重合体と同種でも良い）を上記熱可塑性重合体に配合しブレンドして変性する方法と、(ii) 上記熱可塑性重合体と極性基含有化合物とを直接グラフト条件に付して変性する方法とに大別される。

(i) 既に極性基が導入されている共重合体を配合しブレンドする方法

(i-1) 極性基が導入された共重合体

既に極性基が導入されている共重合体として、以下に挙げるものが好ましい。

【0015】(a) 末端に水酸基を有するジエンポリマーまたはその水素添加物

末端に水酸基を有するジエンポリマーまたはその水素添加物のうち、末端に水酸基を有するジエンポリマーとしては、例えばポリヒドロキシポリブタジエンがある。具体的には末端に少なくとも一個の水酸基を有し、分子量が200~100,000、好ましくは500~50,000、特に好ましくは800~10,000の、常温で液体、半固体、固体のポリマーが含まれる。1分子当たりの平均水酸基数は一般に1~10、特に1.5~5のものが好ましく、水酸基価が一般に15~250、好ましくは25~125 (KOHmg/g) のものが特に好ましい。

【0016】末端に水酸基を有するジエンポリマーは、1, 3-ジエンを原料に用いて、周知の方法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法などによって製造することができる。具体的には、例えば芳香族環を含有する官能性炭化水素系重合体を分子状水素で接触水素添加する特開昭51-71391号公報に記載の方法などを挙げることができる。

【0017】また、共役ジエンモノマーを周知の方法に従って、アニオン重合触媒、例えばアルカリ金属または有機アルカリ金属化合物を用いて重合させることにより得られた、両末端の少なくとも一つにアルカリ金属が結合した構造のリビングポリマーに、例えばモノエポキシ化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、もしくはハロゲンアルキレンオキシド、ポリエポキシドを反応させても得られる。これらポリマーの原料モノマーとしては少なくとも1種類の共役ジエンモノマーが使用される。共役ジエンモノマーとしては、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソブレン、クロロブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエンなどを挙げることができる。

【0018】次に、末端に水酸基を有するジエンポリマーの水素添加物としては、前述の末端に水酸基を有するジエンポリマーを、通常の方法、例えば特開昭51-71391号公報に記載される方法などで水素添加することによって得ることができる。水素添加の程度については、ポリマー中に含まれる二重結合を全部または部分的に水素添加したものであってもよいが、特にヨウ素価が通常0~20、特に0~5 (g/100g) のものが好ましい。これらの末端に水酸基を有するジエンポリマーおよびその水素添加物は、それぞれ単独でも、複数の混合物としても使用することができる。

【0019】(b) エチレンとカルボキシル基（酸無水基を含む）含有不飽和化合物との共重合体

エチレンとカルボキシル基（酸無水基を含む）含有不飽

和化合物との共重合体とは、具体的には例えば、エチレンとアクリル酸がランダムに、もしくはある一定の間隔において共重合しているポリマーのことであるが、ここでは構造的な見地から、分岐状あるいは線状の炭素鎖中に、不規則あるいは規則的にカルボキシル基含有不飽和化合物、即ち、不飽和カルボン酸化合物またはその無水物が、共重合している構造をもつもの全般を指す。

【0020】具体的には、不飽和カルボン酸化合物またはその無水物の含量が0.1~40重量%、好ましくは0.5~35重量%、特に好ましくは1~30重量%のもので、JIS-K6760に準拠して測定したメルトフローレート(190℃、2.16kg荷重)が、0.1~1,000g/10分、好ましくは0.5~700g/10分、特に好ましくは1~500g/10分の常温で液体、半固体、固体のポリマーが含まれる。

【0021】エチレンと不飽和カルボン酸化合物またはその無水物との共重合体はエチレンと不飽和カルボン酸化合物またはその無水物を原料として周知の方法、例えば高圧ラジカル重合法などによって製造することができる。高圧ラジカル重合法による製造の場合、エチレン、不飽和カルボン酸化合物またはその無水物、およびラジカル反応開始剤を、例えば圧力1,000~3,000気圧、温度90~300℃に保たれた反応域中に、エチレン：不飽和カルボン酸化合物またはその無水物の比が10,000：1~100：2になるように連続的に挿入し、3~20%のエチレンを共重合体に変え、反応区域から共重合体を連続的に取り出すことで作られる。ここでいう不飽和カルボン酸化合物またはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸、およびこれらの無水物などの不飽和カルボン酸またはそれらの酸無水物などが挙げられる。

【0022】またエチレン、不飽和カルボン酸化合物成分のほかに第三の共重合体成分として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物：アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物：2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン：メチルビニルエーテル、2-クロルエチルビニルエーテルなどのビニルエーテル：塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル：酢酸ビニルなどのビニルエステル：アクリルアミドなどをを用いた三元系、多元系共重合体として用いることも可能である。そしてこれらの共重合体は、それぞれ単独でも、複数の混合物としても使用することができる。

【0023】(c) エチレンと水酸基含有不飽和化合物との共重合体

エチレンと水酸基含有不飽和化合物との共重合体とは、例えば、エチレンと2-ヒドロキシエチルメタクリレートがランダムに、もしくはある一定の間隔において共重合しているポリマーのことであるが、ここでは構造的な見地から、分岐状あるいは線状の炭素鎖中に、不規則あるいは規則的に水酸基含有不飽和化合物が、共重合としている構造をもつもの全般を指す。具体的には、水酸基含有不飽和化合物の含量が0.1~50重量%、好ましくは0.5~45重量%、特に好ましくは1~40重量%のもので、分子量が、200~200,000、好ましくは500~150,000、特に好ましくは800~100,000の常温で液体、半固体、固体のポリマーが含まれる。

【0024】エチレンと水酸基含有不飽和化合物との共重合体はエチレンと水酸基含有不飽和化合物を原料として周知の方法、例えば高圧ラジカル重合法などによって製造することができる。高圧ラジカル重合法の場合、エチレン、水酸基含有不飽和化合物、およびラジカル反応開始剤を、例えば圧力1,000~3,000気圧、温度90~280℃に保たれた反応域中に、エチレン：水酸基含有不飽和化合物の比が1：0.0001~1：0.02となるように連続的に挿入し、3~20%のエチレンを共重合体に変え、反応区域から共重合体を連続的に取り出すことで作られる。ここでいう水酸基含有不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノメタクリレートなどを挙げることができる。

【0025】またエチレンおよび水酸基含有不飽和化合物成分以外に第三の共重合体成分として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物：アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル化合物：2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン：メチルビニルエーテル、2-クロルエチルビニルエーテルなどのビニルエーテル：塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル：酢酸ビニルなどのビニルエステル：アクリルアミドなどをを用いた三元系、多元系共重合体として用いることも可能である。そしてこれらの共重合体は、それぞれ単独でも、複数の混合物としても使用することができる。

【0026】(i-2) 前記熱可塑性重合体への配合量

既に極性基が導入されている重合体の配合量は、前記熱可塑性重合体100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~9重量部、より好ましくは0.1~8重量部の範囲である。配合量が上記範囲未満では、接着性に劣るものとなり、上記範囲を超えるもの

では、成形体の離型性に問題がある。

(ii) グラフト変性重合体

また、以下に挙げる各種重合体を極性基含有化合物とグラフト反応条件に付して得られる変性重合体を使用することもできる。

【0027】(ii-1) 各種重合体

プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体といったプロピレン系重合体や低密度ポリエチレン（分岐状エチレン重合体）、中密度、高密度ポリエチレン（直鎖状エチレン重合体）といったエチレン系重合体、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体といったエチレンと不飽和化合物の共重合体などのポリオレフィン樹脂；エチレン・プロピレンビム（EPM）、非共役ジエンとして、5-エチリデンノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどをを用いたエチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム（EPDM）、エチレン・ブテンゴム（EBM）、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体ゴムなどのオレフィン系ゴム；スチレンブタジエンゴム（SBR）の水素添加物；スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体（SEBS）、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体（SEPS）、スチレン・イソブレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物などのスチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物などを主鎖とする化合物を挙げることができる。数平均分子量としては、一般50,000以下、中でも30,000以下、特に30,000～1,000のものが好ましい。なお、ここで記載する重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC）により測定した重量平均分子量を意味し、使用する機器は、150C ALC/GPC（MILLIPORE社製）である。

【0028】(ii-2) 極性基含有化合物

本発明において用いられる極性基含有化合物としては、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも一種で、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、3-ブテン酸、クロトン酸、ペンテン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、または、これらの無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などの誘導体を挙げることができる。これらのなかでもアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、または、これらの無水物を用いることが好ましい。特に無水マレイン酸を用いることが好ましい。

【0029】(ii-3) グラフト反応

グラフトさせる方法としては、例えば、上記各種の重合体100重量部と、不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物0.01～10重量部、好ましくは0.05～9重量部、より好ま

しくは0.1～8重量部とを、適当な触媒の存在下、もしくは、加熱溶融下に、有機過酸化物を併用してグラフトする方法などにより製造される。

【0030】製造に際して用いられる有機過酸化物の具体例としては、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*i*-ミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンなどのジアルキルパーオキシド類；アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；*t*-ブチルオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート、*t*-ブチルパーオキシラウリレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸アシッド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクテートなどのパーオキシエステル類；1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）オクタン、2,2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール類；ならびに、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類が挙げられる。これらの中でも好ましくはジアシルパーオキシド類およびパーオキシエステル類であり、特に好ましくはジアシルパーオキシド類である。この有機過酸化物は、該重合体100重量部に対して、0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.1～10重量部の範囲で用いられる。

【0031】④その他の成分

上記熱可塑性重合体には、上記以外の樹脂やエラストマーなどの重合体成分や、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、硝子繊維、酸化チタン、カーボンブラックなどのフィラー；パラフィンオイル、液状ポリブテンなどの可塑剤；酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、シリコーンオイルなどのブロッキング防止剤、中和剤、滑剤、分散剤、防菌剤、着色剤、難燃剤、蛍光増白剤などの各種添加剤を、本発明の効果を著しく損なわない範囲内で配合することができる。これらの付加的成分の添加は、上記熱可塑性重合体の変性前であっても、変性後であっても良い。

【0032】〔II〕複合射出成形体の製造

架橋ゴム成形体を射出金型のキャビティ内に装着し、固

定し、該架橋ゴム成形体に対して、熱可塑性重合体の溶解物を射出することによって、該架橋ゴム成形体表面に、射出された極性基を有する熱可塑性重合体が接着した構造の複合樹脂成形体を製造することができる。射出成形の条件の範囲としては、重合体温度180～280℃、型温30～80℃、射出圧力400～800kgf/cm²、保圧400～800kgf/cm²、保圧時間15～60秒が好ましい。

【0033】このような複合射出成形体の製造方法によって得られる複合射出成形体は、複雑な形状や、比較的大きな複合射出成形体までも製造することができるので、架橋ゴムが主に使用される自動車のウィンドウシールドガスケットやウェザーストリップ、或いは、建材用の各種ガスケットなどの分野における部品の製品用として用いることができる。

【0034】

【実施例】本発明の複合射出成形体の製造方法について、更に詳細に説明するため、以下に本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明する。なお、実施例および比較例にて使用した原材料および評価方法は、以下に示す通りである。

【0035】〔1〕原材料

(1) 熱可塑性重合体

①熱可塑性エラストマー成分

TPE-1；三菱化学（株）製“サーモラン 3801B”（部分架橋したオレフィン系熱可塑性エラストマー、JIS-A硬度87）

TPE-2；三菱化学（株）製“サーモラン 2920B”（未架橋のオレフィン系熱可塑性エラストマー、JIS-A硬度96）

TPE-3；三菱化学（株）製“サーモラン 3551B”（部分架橋したオレフィン系熱可塑性エラストマー、JIS-A硬度55）と三菱化学（株）製“ラバロン T3314B”（スチレン系熱可塑性エラストマー、JIS-A硬度30）を7：3で配合したもの（JIS-A硬度43）。

【0036】②変性手法

手法1；エチレン含量が3重量%のプロピレン・エチレンランダム共重合体を、温度300～350℃で熱酸化し、更にアゾ系ラジカル開始剤の1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノー1-カルボニトリル）により主鎖の両末端と主鎖中に、該重合体全体の10重量%の割合で、無水マレイン酸基をグラフトし、更にこの無水マレイン酸基をエタノールアミンにて中和して得た、変性プロピレン重合体（MFR（230℃、2.16kg荷重）が50g/10分、ポリプロピレン換算の数平均分子量が7,000）を使用した。

【0037】手法2；容量500mlのオートクレープに、1, 3-ブタジエン100g、イソプロピルアルコール70gおよび60%過酸化水素水10gを加え、ア

ルゴン雰囲気中で90℃、5時間重合を行った。反応終了後、未反応モノマーを除去し、生成したジエンポリマーを乾燥した。得られたポリマーの水酸化基は約44.5KOHmg/gであった。

【0038】上記のようにして得られたジエンポリマー50g、シクロヘキサノール50gおよび5重量%カーボン担持ルテニウム触媒5gを、容量200mlのオートクレープに仕込みアルゴンガスで系内を置換した後、水素ガス50kg/cm²になるまで送入した。これを100℃まで昇温し、全圧が50kg/cm²に保たれるように水素ガスを供給しつつ10時間反応を行った。反応終了後、水素を除去し、濾過にて触媒を除いてから生成した水素添加物をメタノール中で析出させ、濾別、乾燥して目的物を得た。得られたジエンポリマー水素添加物は、両末端に水酸基を有するワックス状ポリオレフィンポリオール（沃素価1.0g/100g、水酸基価44KOHmg/g、ポリスチレン換算の数平均分子量5,400）であり、これを使用した。

【0039】手法3；アクリル酸含量が20重量%、かつMFR（190℃、2.16kg荷重）が、300g/10分、ポリスチレン換算の数平均分子量が25,000であるエチレン・アクリル酸共重合体を使用した。

【0040】手法4；該熱可塑性エラストマー成分5kgに対して、無水マレイン酸40g、ベンゾイルパーオキサイド40gをドライブレンドし、設定温度160～200℃で、回転数300rpm、吐出量10kg/hに設定した二軸押出機中で熔融混練し、グラフト変性して無水マレイン酸が0.6重量%付加した変性された熱可塑性エラストマーを得た。

30 【0041】(2) 架橋ゴム成形体

EP-1；架橋EPDM製シート（硫黄架橋、JIS-A硬度74、カーボン濃度40%、架橋度≥95%）を用いた。

【0042】実施例1

架橋ゴム製シートEP-1（厚み3mm）を幅30mm、長さ100mmに裁断し、インサート成形体を作成した。次に、該インサート成形体の射出材料との接合面をイソプロピルアルコールで拭き、埃や汚れを取り除いた。次に、該インサート成形体を金型（100mm×100mm×3mmのシート成形用）の可動側キャビティ内に装着して固定し、TPE-1 100重量部に変性手法1で得た変性プロピレン重合体5重量部を配合した熱可塑性重合体を射出成形して、複層テストピースを得た。

【0043】射出成形の条件としては、インラインスクリュタイプ射出成形機（東芝機械（株）製小型射出成形機：IS90B）を使用し樹脂温度240℃、型温40℃、射出圧力600kgf/cm²、保圧600kgf/cm²、保圧時間30秒で行った。図1に示すとおり複層テストピース1枚から、評価用サンプル（75mm

m×25mm×3mm)を各3本打ち抜いて評価用サンプルを得、該評価用サンプルを、引張試験機(引張速度500mm/分)を用いて、接着強度の測定を行った。その平均値を表1に記載した。

実施例2～7、比較例1～3

* 射出成形する熱可塑性重合体を表1または表2に記載の組成物に変更する他は実施例1と同様にして複層テストピースを得た。両層間の接着強度を同表に示す。

【0044】

* 【表1】

表1 二層成形体の評価結果

		実 施 例					比較例
		1	2	3	4	5	1
熱可塑性 軟質樹脂 材料	エラストマー	TPE-1	TPE-1	TPE-1	TPE-1	TPE-1	TPE-1
	配合量(部)	100	100	100	100	100	100
	変性手法	変性1	変性2	変性3	変性4	変性1	—
	配合量(部)	5	5	5	5	3	—
架橋ゴム成形体		EP-1	EP-1	EP-1	EP-1	EP-1	EP-1
接着強度(kg/cm ²)		45	40	42	40	38	30

【0045】

※ ※ 【表2】

表2 二層成形体の評価結果

		実施例	比較例
		6	2
熱可塑性 軟質樹脂 材料	エラストマー	TPE-2	TPE-2
	配合量(部)	100	100
	変性手法	変性1	—
	配合量(部)	5	—
架橋ゴム成形体		EP-1	EP-1
接着強度(kg/cm ²)		48	35

【0046】

【表3】

13
表 3 二層成形体の評価結果

		実施例	比較例
		7	3
熱可塑性 軟質樹脂 材料	エラストマー	TPE-3	TPE-3
	配合量(部)	100	100
	変性手法	変性1	—
	配合量(部)	5	—
架橋ゴム成形体		EP-1	EP-1
接着強度(kg/cm ²)		30	20

*【0047】

【発明の効果】本発明における射出成形方法によれば、架橋ゴム材料と射出用材料である熱可塑性重合体との接着力が強固であり、かつ、複雑な形状を有する比較的大型の形状の複合射出成形体をも製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の複合射出成形体より打ち抜く評価用サンプル(テストピース)の寸法を表わす平面図である。

10 【符号の説明】

1 複合射出成形体

2a～2c テストピース

*

【図1】

